

Porous carrier for immobilisation of microorganisms for microbiological processes**Publication number:** DE19531801**Publication date:** 1997-03-06**Inventor:** BEER HANS (DE); LUEBKE MANFRED (DE); RAHMIG ARMIN (DE); SCHOEPS WOLFGANG DR (DE)**Applicant:** HERMSDORFER INST FUER TECH KER (DE)**Classification:****- international:** C02F3/10; C03C11/00; C12N11/14; C02F3/10; C03C11/00; C12N11/00; (IPC1-7): C02F3/00; C03B19/00; C03C4/00; C12N11/14**- european:** C02F3/10; C03C11/00; C12N11/14**Application number:** DE19951031801 19950830**Priority number(s):** DE19951031801 19950830**[Report a data error here](#)****Abstract of DE19531801**

A porous carrier material for use in microbiological techniques in the form of a granulate with a granule size of 0.4-6 mm consisting of silicate-bound glass powder with an open porosity of over 60 % and where at least 60 % of the open pore vol. consists of pores with a pore radius of greater than 7.5 mu m. The carriers are prep'd. by granulating a mixt. of glass powder, an organosilicon cpd. and microspheres of a waxy substance as pore former, prehardening the granules at a temp. of from room temp. to 150 deg C, melting out the wax, and fully hardening the granulate at a temp. considerably higher than the prehardening temp. Pref. the mixt. subjected to granulation comprises 5-20 wt. % of a satd. aq. alkaline soln. of potassium methyl silconate, 30-60 wt. % glass powder and 20-60 wt. % wax microspheres, prehardening is carried out at 80-150 deg C and hardening is carried out at 600-800 deg C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 31 801 A 1

⑮ Int. Cl.⁶:
C 03 B 19/00
C 03 C 4/00
C 12 N 11/14
// C02F 3/00

⑯ Aktenzeichen: 195 31 801.3
⑯ Anmeldestag: 30. 8. 95
⑯ Offenlegungstag: 6. 3. 97

DE 195 31 801 A 1

⑰ Anmelder:

Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.,
07629 Hermsdorf, DE

⑲ Erfinder:

Beer, Hans, 07629 Hermsdorf, DE; Lübke, Manfred,
07629 Hermsdorf, DE; Rahmig, Armin, 07646
Stadtroda, DE; Schöps, Wolfgang, Dr., 07629
Hermsdorf, DE

⑳ Poröses Trägermaterial für die mikrobiologische Technik und Verfahren zu seiner Herstellung

㉑ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein preisgünstig herstellbares, biokompatibles Granulat mit einem großen Anteil an offener Porosität mit möglichst wenig streuendem, aber fertigungstechnisch in weiten Grenzen einstellbarem Porendurchmesser im μm -Bereich zu schaffen. Diese Aufgabe wird durch ein hauptsächlich aus Glas bestehendes Granulat gelöst, welches mit einer Granulatgröße von 0,4 bis 6 mm aus silicatisch gebundenem Glaspulver besteht und eine offene Porosität von über 60% aufweist, wobei mindestens 60% des offenen Porenvolumens aus Poren mit einem Porenradius über 7,5 μm besteht. Hauptanwendungsgebiet der Erfindung ist die Immobilisierung von Mikroorganismen zur Abwasserreinigung.

DE 195 31 801 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein poröses Trägermaterial in Granulatform für die mikrobiologische Technik zur Immobilisierung von Mikroorganismen, die beispielsweise bei der Abwasserreinigung wirksam werden sollen. Die Erfindung betrifft zugleich ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Trägermaterial-Granulats.

Es sind eine ganze Anzahl poröser Trägermaterialien für diesen Zweck sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt:

Hochporöse Glaskörper werden unter Ausnutzung von Entmischungsprozessen im schmelzflüssig hergestellten Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ hergestellt. Nach der Formgebung in einer aus der Glasherstellung allgemein bekannten Weise werden in einer anschließenden speziellen Wärmebehandlung Entmischungsvorgänge im Grundglas hervorgerufen. Die entstehenden Alkaliborate werden in einem mehrstufigen Extraktionsprozeß herausgelöst, so daß ein hochporöses Glas mit einer Porosität von mindestens 40% und einem Poren durchmesser von 10 bis 120 nm zurückbleibt (Mitteilungsblatt der Ilmenauer Glaswerke GmbH). Dieses Glas kann als Träger für Enzyme und für Bakterienkulturen dienen. Für letztere ist es nur bedingt geeignet, da es trotz des sehr breiten Streubereiches des Poren durchmessers zwar in der Regel für Viren geeignet, für die meisten Bakterientypen mit Abmessungen bis 10 000, in Extremfällen bis 50 000 nm, jedoch zu feinporig ist.

Ebenfalls Entmischungsvorgänge werden zu Herstellung eines anderen porösen Glases genutzt, dessen Porenabmessungen zwischen wenigen und vielen hundert Nanometer liegen und sich auf eine weitgehend einheitliche Größe einstellen lassen (Firmendruckschrift SCHOTTinformation Nr. 53/90). Die Anwendungsbereiche dieses Erzeugnisses liegen wegen seiner Porengröße naturgemäß mehr auf den Gebieten der Chromatographie und der Ultrafiltration (Trennung von Molekülen unterschiedlicher Größe) als auf dem Gebiet der mikrobiologischen Technik.

Weiterhin ist ein kugelförmiges Granulat aus Sinterglas mit Durchmessern zwischen 0,4 und 6 mm, einem definierten Porenvolumen bis zu 60% und bei der Herstellung einstellbaren Poren durchmessern zwischen 60 und 400 μm bekannt, das sich wegen dieser Porenabmessungen gut für die Abwassertechnik und andere mikrobiologische Verfahren eignet, wenn auch ein höheres Porenvolumen im Interesse höherer Reaktionsumsätze erwünscht wäre. Die Herstellung erfolgt derart, daß ein Gemisch von Glaspulver und Salzkörnern gemischt, geformt und gesintert wird, wobei der Schmelzpunkt des Salzes deutlich über demjenigen des Glases liegen muß. Das Salz wird anschließend durch Wasser herausgelöst (DE-PS 33 05 854). Nachteilig ist hierbei der durch das relativ umständliche Herstellungsverfahren bedingte hohe Preis des Erzeugnisses.

Zur Immobilisierung von Mikroorganismen finden auch schalenartig aufgebaute Träger Verwendung. Das katalytisch aktive Material wird hierbei in einer hochporösen anorganischen Trägerschicht immobilisiert, die um einen dichten, inerten Grundkörper herum angeordnet ist. Eine formselektive Deckschicht verhindert die Freisetzung der Mikroorganismen bei gleichzeitigem Schutz derselben vor Kontamination. Sie erlaubt jedoch den freien Austausch von Substraten und Stoffwechselprodukten (Prof. Dr. Tiltscher im Mitteilungsblatt der Technischen Universität München 1994). Der techni-

sche Aufwand ist bei dieser technischen Lösung gleichfalls recht hoch.

Zum Immobilisieren von Mikroorganismen bei der aeroben Abwasserbehandlung wird schließlich eine Schaumkeramik in Zylinderform mit beispielsweise 9 cm Durchmesser eingesetzt. Die herstellbare Porengröße liegt im Bereich von 0,5 mm bis zu einigen Millimetern (T. Mizrah, J. — P. Gabathuler, L. Gauckler, A. Baiker, L. Padeste, H. P. Meyer, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 4(1989)2). Diese Schaumkeramik besitzt zwar eine hohe offene Porosität von 80 ... 85%, kann aber nicht in Granulatform als Schüttgut hergestellt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein preisgünstig herstellbares, biokompatibles Granulat mit einem großen Anteil an offener Porosität mit möglichst wenig streuendem, aber fertigungstechnisch in weiten Grenzen einstellbarem Poren durchmesser im μm -Bereich zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen beschriebene Erfindung erfüllt.

Die offene Porosität des erfindungsgemäßen Trägermaterials erreicht 60 ... 80%, wobei mindestens zwei Drittel derselben im technisch interessanten Bereich über 7,5 μm Porenradius liegen. Das Material ist biokompatibel; die Materialdichte liegt bei 0,55 g/cm³.

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. 58,46 Masse% Glaspulver mit einer mittleren Körnung von $d_{50} = 21 \mu\text{m}$, 18,46 Masse% einer gesättigten alkalisch-wäßrigen Lösung von Kaliummethyldisiliconat und 23,08 Masse% Wachskugeln einer Körnung von 600 bis 1000 μm werden in einem Eirichgranulator zu einer Korngröße von 1 ... 4 mm granuliert und danach mit Glaspulver und Bentonit gepudert, um die Bildung größerer Granalien zu verhindern. Obwohl schon bei Raumtemperatur ein Vorhärtet durch die Ausbildung chemischer Bindungen unter Beteiligung des Kaliummethyldisiliconats einsetzt, erfolgt die gezielte Vorhärtung bei 120°C. Danach erfolgt das Abtrennen des porenbildenden Wachs in kochendem Wasser und das endgültige Aushärten bei 600°C über 180 Minuten, wobei das Aufheizen mit 6 grd/min erfolgt. Erhalten wird ein Granulat mit einer offenen Porosität von 65% und einer mittleren Porenverteilung von $d_{50} = 40 \mu\text{m}$.

Patentansprüche

1. Poröses Trägermaterial für die mikrobiologische Technik in Form eines hauptsächlich aus Glas bestehenden Granulats, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat mit einer Granulatgröße von 0,4 bis 6 mm aus silicatisch gebundenem Glaspulver besteht und eine offene Porosität von über 60% aufweist, wobei mindestens 60% des offenen Poren volumens aus Poren mit einem Porenradius über 7,5 μm besteht.

2. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- Glaspulver, eine siliziumorganische Verbindung sowie Kugelchen eines wachsartigen Stoffes als Porenbildner gemischt,
- das Gemisch granuliert,
- das Granulat im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150°C vorgehärtet,
- das Wachs ausgeschmolzen und
- das Granulat bei einer Temperatur deutlich über der Vorhärtetemperatur ausgehärtet

wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die siliziumorganische Verbindung Kaliummethylsiliconat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu granulierende Gemisch aus

—5 ... 20 Masse% einer gesättigten alkalisch-wässrigen Lösung von Kaliummethylsiliconat,

—30 ... 60 Masse% Glaspulver und

—20 ... 60 Masse% Wachskügelchen als Porrenbildner besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorhärten bei 80 ... 150°C erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aushärten bei 600 ... 800°C erfolgt.

5

15

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -